

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

11 Publication number:

11 Numéro de publication:

0 736 074

Internationale Anmeldung veröffentlicht durch die
Weltorganisation für geistiges Eigentum unter der Nummer:

WO 95/17476 (art.158 des EPf).

International application published by the World
Intellectual Property Organisation under number:

WO 95/17476 (art.158 of the EPC).

Demande internationale publiée par l'Organisation
Mondiale de la Propriété sous le numéro:

WO 95/17476 (art.158 de la CBE).

THIS PAGE BLANK (USPTO)



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09D 4/06, 163/00, C08F 2/46, B05D 3/06, G11B 3/70	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/17476 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Juni 1995 (29.06.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/03940 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. November 1994 (28.11.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 44 125.4 23. December 1993 (23.12.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE + FARBEN AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHUNCK, Stephan [DE/DE]; Carron-du-Vall Strasse 26a, D-86161 Augsburg (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	

(54) Title: RADIATION-CURABLE PROTECTIVE LACQUER, ESPECIALLY FOR METALLISED SURFACES

(54) Bezeichnung: STRAHLENHÄRTBARE SCHUTZLACKIERUNG; INSBESONDERE FÜR METALLISIERTE OBERFLÄCHEN

(57) Abstract

The present invention relates to radiation-curable coatings containing: A) 20 to 50 wt % of at least one prepolymer with at least two ethylenically unsaturated double bonds; B) 20 to 60 wt % of at least one cationically curing epoxy resin; C) 10 to 30 wt % of at least one ketone and/or ketone-formaldehyde resin; D) 5 to 40 wt % of at least one reactive thinner; and E) 5 to 10 wt % of a mixture of at least one cationic polymerisation initiator and at least one radical polymerisation initiator; in which the sum of the parts by weight of components A to E totals 100 wt %.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft strahlenhärtbare Beschichtungsmittel, die A) 20 bis 50 Gew.-% mindestens eines Präpolymers mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, B) 20 bis 60 Gew.-% mindestens eines kationisch härtenden Epoxidharzes, C) 10 bis 30 Gew.-% mindestens eines Keton- und/oder Keton-/Formaldehydharzes, D) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines Reaktivverdünners und E) 5 bis 10 Gew.-% einer Mischung aus mindestens einem Initiator für die Initiierung der kationischen Polymerisation und mindestens einem Initiator für die Initiierung der radikalischen Polymerisation enthalten, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten A bis E jeweils 100 Gew.-% beträgt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Strahlenhärtbare Schutzlackierung, insbesondere für metallisierte Oberflächen

- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein strahlenhärtbares Beschichtungsmittel, enthaltend mindestens ein kationisch härtendes Epoxidharz, mindestens eine radikalisch härtende ethylenisch ungesättigte Verbindung und Photoinitiatoren.
- 10 Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Beschichtung metallisierter Oberflächen sowie die Verwendung der strahlenhärtbaren Beschichtungsmittel für die Lackierung von metallisierten Oberflächen, wie z.B. von Informationsträgern sowie insbesondere die Verwen-
- 15 dung für die Lackierung der metallisierten Seite von Compact Discs.

Compact Discs werden aus hochreinem Polycarbonat durch Pressen unter Druck- und Hitzeeinwirkung hergestellt.

20 Anschließend wird die Seite, die die Information trägt, mit einer reflektierenden Schicht aus Aluminium bedampft. Diese Aluminiumschicht ist nur etwa 7 bis $8 \cdot 10^{-8}$ m dick und muß vor Beschädigungen durch äußere Einflüsse und vor Korrosion geschützt werden, um ein

25 fehlerfreies Abtasten der gespeicherten Information zu gewährleisten. Deshalb wird die metallisierte Schicht üblicherweise mit einer Klarlack-Schutzschicht versehen, die danach noch mit einem Label durch ein- oder mehrfarbiges Bedrucken mit einer konventionellen Druck-

30 farbe versehen wird.

In vielen Fällen wird noch mit konventionellen, d.h. lösemittelhaltigen, Lacken für die Herstellung der Schutzschicht gearbeitet. Hohe Stückzahlen und die

35 zunehmend strengeren gesetzlichen Auflagen für industrielle Lackieranlagen zur Begrenzung der Schadstoff-

emission führen aber dazu, daß verstärkt umweltfreundlichere, lösemittelfreie Lacke eingesetzt werden.

Eine Alternative stellt die Beschichtung der metallisierten Seite von Compact Discs mit strahlenhärtbaren Lacken dar. Jedoch sind mit dieser Technologie einige spezifische Probleme strahlenhärtbarer Systeme verbunden. So beobachtet man bei strahlenhärtbaren Lacken eine Schrumpfung des Lackfilms beim Aushärten, da der Übergang vom flüssigen in den festen Zustand extrem schnell verläuft und mit der Polymerisation eine Volumenverminderung einhergeht. Auf chemisch nicht vorbehandelten Metalloberflächen kommt es dadurch zu gravierenden Haftungsproblemen. Übliche Haftvermittler können zur Lösung dieses Problems wegen der Gefahr einer frühzeitigen Korrosion der Aluminiumschicht nicht eingesetzt werden.

Probleme ergeben sich außerdem hinsichtlich der Bedruckbarkeit der Schutzlackschicht mit lösemittelhaltigen Druckfarben. Strahlenhärtbare Lacke ergeben nämlich im allgemeinen Beschichtungen mit extrem hoher Lösemittelfestigkeit. Dies führt dazu, daß die Haftung der Druckfarbe auf Schutzschichten aus strahlenhärtbaren Lacken nur unzureichend ist. Schließlich bereitet auch die nur unzureichende Kratzfestigkeit der gehärteten Beschichtungen Probleme.

Aus der US-PS 4,657,779 sind nun strahlenhärtbare Beschichtungsmittel bekannt, die nur einen so geringen Schrumpf zeigen, daß sie auch für die Beschichtung von deformierbaren Substraten, wie z.B. Polycarbonat-Compact-Discs, geeignet sind. Diese strahlenhärtbaren Lacke enthalten ein kationisch härtbares Polyepoxid, eine acrylatfunktionelle Komponente mit mindestens einer reaktiven Gruppe, eine acrylatfunktionelle Komponente zur Einstellung der Viskosität und eine Photoinitiator Komponente. Diese aus der US-PS 4,657,779

bekannten strahlenhärtbaren Lacke weisen aber den Nach-
teil einer unzureichenden Kratzfestigkeit der gehärte-
ten Lacke auf. Außerdem ist das Problem der Bedruckbar-
keit der gehärteten Schutzschichten mit konventionellen
5 Druckfarben nicht angesprochen.

Auch aus der EP-B-138 381 ist es bekannt, Compact-Discs
mit strahlenhärtbaren Lacken zu beschichten. Als Bei-
spiele für geeignete Lacke werden in der EP-B-138 381
10 Mischungen genannt, die ein radikalisch polymerisierba-
res Monomer und/oder Oligomer, eine kationisch polyme-
risierbare Verbindung, wie z.B. ein Epoxidharz und
einen Photoinitiator enthalten. Auch der Einsatz dieser
strahlenhärtbaren Lacke führt zu Beschichtungen mit nur
15 einer unzureichenden Kratzfestigkeit.

Die Kombination von radikalisch und kationisch härten-
den Systemen zur Verbesserung der technischen Eigen-
schaften der resultierenden Beschichtungen ist noch in
20 weiteren Schriften, beispielsweise der EP-B-119 219 und
der US-PS 4,428,807, beschrieben. In diesen Schriften
ist jedoch kein Hinweis enthalten, diese strahlenhärt-
baren Lacke für die Beschichtung metallisierter Ober-
flächen von Informationsträgern einzusetzen. Ferner
25 weisen auch diese Systeme nur eine unzureichende Kratz-
festigkeit der resultierenden Beschichtungen auf.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe
zugrunde, strahlenhärtbare Beschichtungsmittel zur Ver-
fügung zu stellen, die zu Überzügen mit einer guten
30 Haftung auf metallisierten Oberflächen, hoher Kratz-
festigkeit und guter Bedruckbarkeit mit konventionellen
Druckfarben führen. Ferner sollten diese strahlenhärt-
baren Beschichtungsmittel einen möglichst niedrigen
35 Schrumpf beim Aushärten zeigen und zu klaren, transpa-
renten Überzügen führen.

Überraschenderweise wird diese Aufgabe durch ein strahlenhärthbares Beschichtungsmittel, enthaltend mindestens ein kationisch härtendes Epoxidharz, mindestens eine radikalisch härtende ethylenisch ungesättigte Verbindung sowie eine Mischung aus mindestens einem Initiator für die Initiierung der kationischen Polymerisation und mindestens einem Initiator für die Initiierung der radikalischen Polymerisation, gelöst. Das Beschichtungsmittel ist dadurch gekennzeichnet, daß es

- A) 20 bis 50 Gew.-% mindestens eines Präpolymers mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen,
- B) 20 bis 60 Gew.-% mindestens eines kationisch härtenden Epoxidharzes,
- C) 10 bis 30 Gew.-% mindestens eines Keton- und/oder Keton-/Formaldehydharzes,
- D) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines Reaktivverdünners und
- E) 5 bis 10 Gew.-% einer Mischung aus mindestens einem Initiator für die Initiierung der kationischen Polymerisation und mindestens einem Initiator für die Initiierung der radikalischen Polymerisation
- enthält, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten A bis E jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem ein Verfahren zum Beschichten metallisierter Oberflächen, bei dem die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel

appliziert und mittels UV- oder Elektronenstrahlung ausgehärtet werden. Vorteilhafte Ausgestaltungen dieses Verfahrens ergeben sich aus den Unteransprüchen.

5 Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung der strahlenhärtbaren Beschichtungsmittel für die Beschichtung von Informationsspeichervorrichtungen. Gegenstand der Erfindung sind schließlich auch die mit dem Beschichtungsmittel beschichteten Informationsspeichervorrichtungen.

10

Es ist überraschend und war nicht vorhersehbar, daß durch die Kombination von radikalisch und kationisch härtenden Komponenten mit einer physikalisch trocknenden Komponente strahlenhärtbare Beschichtungsmittel erhalten werden, die zu Überzügen mit einer guten Haftung auf metallisierten Oberflächen, einer guten Kratzfestigkeit und einer guten Bedruckbarkeit mit konventionellen Druckfarben führen. Außerdem weisen die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel den Vorteil auf, daß sie nur einen geringen Schrumpf bei der Aushärtung zeigen und zu optisch transparenten Überzügen führen.

20

Im folgenden werden nun zunächst die einzelnen Komponenten der erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren Beschichtungsmittel näher erläutert.

25

Als Komponente A sind Präpolymere geeignet, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen. Als Grundgerüst können die unterschiedlichsten Harze eingesetzt werden. Bevorzugt leiten sich die Doppelbindungen von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, bevorzugt von der Acryl- oder Methacrylsäure und besonders bevorzugt von der Acrylsäure ab. Daher sind als Komponente A beispielsweise Polyesteracrylate, Epoxidacrylate, Urethanacrylate oder acryloylgruppenhaltige Acrylatcopolymerisate geeignet.

35

Die als Komponente A einsetzbaren Urethanacrylate sind

bekannt und beispielsweise in der EP-B-167 199 und der EP-B-204 161 beschrieben. Sie können erhalten werden durch Umsetzung eines Di- oder Polyisocyanates mit einem Kettenverlängerungsmittel aus der Gruppe der Di- oder Polyole und/oder Diamine/Polyamine und/oder Dithiole/Polythiole und/oder Alkanolamine und anschließende Umsetzung der restlichen freien Isocyanatgruppen mit mindestens einem Hydroxialkylacrylat oder Hydroxialkylester anderer ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren.

Die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Di- bzw. Polyisocyanat und Hydroxialkylester einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure werden dabei so gewählt, daß

- 1.) das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels (Hydroxyl-, Amino- bzw. Mercaptylgruppen) zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1, liegt und
- 2.) die OH-Gruppen der Hydroxialkylester der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren in stöchiometrischer Menge in bezug auf die noch freien Isocyanatgruppen des Präpolymeren aus Isocyanat und Kettenverlängerungsmittel vorliegen.

Außerdem ist es möglich, die Polyurethanacrylate A herzustellen, indem zunächst ein Teil der Isocyanatgruppen eines Di- oder Polyisocyanates mit mindestens einem Hydroxialkylester einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure umgesetzt wird und die restlichen Isocyanatgruppen anschließend mit einem Kettenverlängerungsmittel umgesetzt werden. Auch in diesem Fall werden die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Isocyanat und Hydroxialkylester ungesättigter Carbonsäuren so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis der

NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1 liegt und das Äquivalentverhältnis der restlichen NCO-Gruppen zu den OH-Gruppen des Hydroxyalkylesters 1 : 1 beträgt.

Selbstverständlich sind auch sämtliche Zwischenformen dieser beiden Verfahren möglich. Beispielsweise kann ein Teil der Isocyanatgruppen eines Diisocyanates zunächst mit einem Diol umgesetzt werden, anschließend kann ein weiterer Teil der Isocyanatgruppen mit dem Hydroxyalkylester einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure und im Anschluß hieran können die restlichen Isocyanatgruppen mit einem Diamin umgesetzt werden.

Diese verschiedenen Herstellverfahren der Polyurethanacrylate sind bekannt (vgl. beispielsweise EP-A-204 161) und bedürfen daher keiner genaueren Beschreibung.

Die als Komponente A geeigneten Epoxidacrylate sind ebenfalls bekannt und im Handel erhältlich. Sie können erhalten werden durch Anlagerung von Acrylsäure an Epoxidharze, beispielsweise an Epoxidharze auf Basis Bisphenol A oder andere handelsübliche Epoxidharze.

Weiterhin ist es möglich, als Komponente A ethylenisch ungesättigte, bevorzugt acryloxygruppenhaltige, Acrylatcopolymerisate einzusetzen. Diese ungesättigten Copolymerisate können erhalten werden durch Umsetzung eines Copolymerisates mit funktionellen Gruppen, wie beispielsweise Hydroxyl-, Carboxyl-, Amino-, Thiol-, Epoxid- oder Isocyanatgruppen, mit Verbindungen, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung sowie eine gegenüber den funktionellen Gruppen des Copolymerisats reaktionsfähige Gruppe aufweisen. Geeignete ethylenisch ungesättigte Acrylatcopolymeri-

sate können beispielsweise erhalten werden durch Addition eines ethylenisch ungesättigten Isocyanates oder eines Anhydrids einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder eines äquimolaren Additionsproduktes einer ethylenisch ungesättigten hydroxylgruppenhaltigen Verbindung und einer Diisocyanatverbindung an ein hydroxylgruppenhaltiges Acrylatharz.

Geeignete ethylenisch ungesättigte Acrylatcopolymerisate können beispielsweise auch erhalten werden durch Umsetzung eines carboxylgruppenhaltigen Acrylatharzes mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen, die außerdem noch eine gegenüber Carboxylgruppen reaktionsfähige Gruppe aufweisen, wie z.B. Hydroxialkylester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren oder epoxidgruppenhaltige ethylenisch ungesättigte Verbindungen, wie z.B. Glycidyl(meth)acrylat.

Weiterhin können auch epoxidgruppenhaltige Acrylatharze mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen umgesetzt werden, die eine gegenüber Epoxidgruppen reaktive Gruppe aufweisen, wie z.B. ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren.

Als Komponente A werden jedoch bevorzugt acrylmodifizierte Polyester eingesetzt. Diese Polyester sind durch verschiedene Methoden herstellbar. Beispielsweise kann Acrylsäure oder eine andere ethylenisch ungesättigte Carbonsäure direkt als Säurekomponente beim Aufbau der Polyester eingesetzt werden. Daneben besteht die Möglichkeit, Hydroxialkylester der (Meth)Acrylsäure oder anderer ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren als Alkoholkomponente direkt beim Aufbau der Polyester einzusetzen. Bevorzugt werden die acrylmodifizierten Polyester aber durch Acrylierung von Polyestern hergestellt. Beispielsweise können zunächst hydroxylgruppen-

haltige Polyester aufgebaut werden, die dann mit Acryl- oder Methacrylsäure umgesetzt werden. Es können auch zunächst carboxylgruppenhaltige Polyester aufgebaut werden, die dann mit einem Hydroxialkylester der Acryl- oder Methacrylsäure umgesetzt werden.

5 Nicht umgesetzte (Meth)Acrylsäure kann durch Auswaschen, Destillieren oder bevorzugt durch Umsetzen mit einer äquivalenten Menge einer Mono- oder Diepoxidverbindung unter Verwendung geeigneter Katalysatoren, wie

10 z.B. Triphenylphosphin, aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Bezüglich weiterer Einzelheiten zur Herstellung der als Komponente A geeigneten Polyesteracrylate sei insbesondere auf die DE-OS 33 16 593 und die DE-OS 38 36 370 sowie auch auf die EP-A-54 105, die

15 DE-AS 20 03 579 und die EP-B-2866 verwiesen.

Beispiele für als Komponente A geeignete Polyesteracrylate sind die unter folgenden Markennamen im Handel erhältlichen Produkte: verschiedene Laromer[®]-Typen der Firma BASF AG, wie z.B. Laromer[®] LR 8799, Laromer[®] LR 8828, Laromer[®] LR 8800, Laromer[®] PE 55F, Laromer[®] PE 46

20 und Laromer[®] PE 55W; Oligomer AS-X 95 und Oligomer AS-X6 der Firma Hans Rahn & Co., Zürich.

Selbstverständlich können als Komponente A auch Mischungen verschiedener Präpolymerer eingesetzt

25 werden.

Die Komponente A wird in den Beschichtungsmitteln in einer Menge von 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Summe der Komponenten A bis E, eingesetzt.

30 Als weiteren erfindungswesentlichen Bestandteil enthalten die strahlenhärtbaren Beschichtungsmittel 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Summe der Komponenten A bis E, mindestens eines kationisch härtbaren Epoxidharzes (Komponente B).

35

Die als Komponente B geeigneten, kationisch härtbaren Epoxidharze sind bekannt. So können beispielsweise Epoxidharze auf Basis von Bisphenol A eingesetzt werden, die beispielsweise unter den Markennamen

5 Epikote[®] der Firma Shell, Baklite[®] der Firma Union Carbide Corporation, Araldit[®] der Firma Ciba Geigy und DER[®] der Firma Dow Chemical vertrieben werden. Auch Epoxidharze vom Novolak-Typ sind einsetzbar.

10 Bevorzugt werden als Komponente B cycloaliphatische Epoxide eingesetzt, wie z.B. 1,2-Epoxi-4-(epoxiethyl-)cyclohexan, 3,4-Epoxicyclohexylmethyl-3,4-epoxicyclohexancarboxylat, 2-(3,4-Epoxicyclohexyl-5,5-spiro-3,4-epoxi-)cyclohexan-metha-dioxan sowie Epoxicyclohexyl-

15 alkyldicarboxilate, wie z.B. Bis-(3,4-epoxicyclohexylmethyl-)pimelat, Bis-(3,4-Epoxi-6-methylcyclohexylmethyl-)maleat, Bis-(3,4-epoxi-6-methylcyclohexylmethyl)-succinat, Bis-(3,4-epoxicyclohexylmethyl)-oxalat, Bis-(3,4-epoxi-6-methylcyclohexylmethyl)-

20 sebacat und Bis-(3,4-epoxi-6-methylcyclohexylmethyl)-adipat.

Beispiele für geeignete cycloaliphatische Epoxide sind die unter den Markennamen Bakelite[®] ERL-4221, Bakelite[®]

25 ERL-4299, Bakelite[®] ERL-4206 und Bakelite[®] ERL-4234 der Firma Union Carbide Corporation; Degacure[®] K 126 der Firma Degussa AG sowie Cyracure[®] UVR-6100 und Cyracure[®] UVR-6110 der Firma Union Carbide Corporation im Handel erhältlichen Produkte.

30 Als weiteren erfindungswesentlichen Bestandteil enthalten die strahlenhärtbaren Beschichtungsmittel als Komponente C 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Summe der Komponenten A bis E, mindestens

35 eines Ketonharzes. Als Komponente C sind sowohl die reinen Ketonharze als auch Keton-/Formaldehydharze

geeignet. Bevorzugt werden Ketonharze eingesetzt.
Die als Komponente C geeigneten Harze weisen bevorzugt Erweichungspunkte zwischen 75 und 85°C auf.

- 5 Beispiele für geeignete Verbindungen sind die unter den folgenden Bezeichnungen im Handel erhältlichen Produkte: "Ketonharz A" der Firma BASF AG, ein Cyclohexanon-/Formaldehydharz; "Ketonharz N" der Firma BASF AG, ein Cyclohexanonharz; Laropal[®] K 80 und KLR 8804
10 der Firma BASF AG, Kondensationsprodukte aus Cyclohexanon.

Zur Einstellung der Viskosität der Beschichtungsmittel enthalten die Beschichtungsmittel außerdem 5 bis
15 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Summe der Komponenten A bis E, mindestens eines Reaktivverdünners (Komponente D).

Als Komponente D geeignet sind Acrylate und Methacrylate, die radikalisch polymerisierbar sind und die
20 eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen, Vinyl- und Allyl-Monomere, Vinylether, N-Vinylmonomere, epoxidierte 1,2-Olefine und/oder gesättigte, niedrigviskose Verbindungen, die mindestens eine gegenüber den funktionellen Gruppen des Bindemittels
25 (Komponente A oder B oder C) reaktive Gruppe aufweisen. Als Beispiele für geeignete Monomere seien Ethoxiethoxyethylacrylat, N-Vinylpyrrolidon, Phenoxiethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Hydroxiethylacrylat, Butoxiethylacrylat, Isobornylacrylat, Dimethylacrylamid, Dicyclopentylacrylat, 2-Acetoxyethylmethacrylat, Diacetonacrylamid, Butylacrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, Phenylacrylat und Tertiärbutylacrylat genannt. Geeignet sind
30 ferner Di-, Tri- und Polyacrylate, wie z.B. Butandiol-diacylat, Trimethylolpropandi- und -triacylat, Pentaerythritdi- und -triacylat, Glycerindi- und tri-

acrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, Tetraethylenglykoldi-
acrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldi-
methacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Neopentylglykoldi-
acrylat, Trimethylolethantriacrylat sowie Triacrylat-
5 Oligomere, z.B. mit Acrylsäure verestertes propoxilier-
tes Glycerin (34,5 Mol-% Acrylsäure, 17,5 Mol-% Glyce-
rin und 48,0 Mol-% Propandiol) mit im statistischen
Mittel 3 Doppelbindungen pro Molekül, einem Doppel-
bindungsäquivalentgewicht von 160 und einem zahlen-
10 mittleren Molekulargewicht von 480, das im Handel unter
der Bezeichnung "OTA 480" der Firma UCB Chemie GmbH,
Drogenbos, Belgien, erhältlich ist sowie z.B. ein
alkoxilierter tetrafunktionaler Acrylsäureester mit
einem Doppelbindungsäquivalentgewicht von 145, der
15 unter der Bezeichnung "MONIGOMER PPTTA" der Firma Hans
Rahn & Co., Zürich im Handel erhältlich ist.

Geeignet sind ferner die in der EP-A-250 631 beschrie-
benen, langkettigen linearen Diacrylate mit einem zah-
20 lenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 4000, bevor-
zugt 600 bis 2500. Beispielsweise können die beiden
Acrylatgruppen durch eine Polyoxibutylene Struktur
getrennt sein. Einsetzbar sind außerdem 1,12-Dodecyldi-
acrylat und das Umsetzungsprodukt von 2 Molen Acryl-
25 säure mit einem Mol eines Dimerfettalkohols, der im
allgemeinen 36 C-Atome aufweist.

Weiterhin sind als Komponente D auch gesättigte,
niedrigviskose Verbindungen geeignet, die mindestens
30 eine gegenüber den funktionellen Gruppen des Bindemit-
tels reaktive Gruppe aufweisen, z.B. Alkohole, Diöle,
Lactone oder andere cyclische Ester sowie geradkettige
Diepoxide u.ä. Diese können auch in Kombination mit
ungesättigten Monomeren und/oder Oligomeren als Kompo-
35 nente D eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren Beschichtungsmittel enthalten außerdem als Komponente E 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Summe, der Komponenten A bis E, einer Mischung von Photoinitiatoren zur Katalysierung der radikalischen Polymerisation der Komponenten A und D sowie zur Katalysierung der kationischen Polymerisation.

Zur Initiierung der radikalischen Polymerisation geeignet sind beispielsweise Benzoin, Benzoinether, substituierte Benzoinen, Alkylether von substituierten Benzoinen, wie z.B. α -Methylbenzoinalkylether oder α -Hydroxymethylbenzoinalkylether; Benzile, Benzilketale, z.B. Benzildimethylketal, Benzilmethylethylketal, Benzilmethylbenzylketal; Initiatoren auf Keton-Basis, z.B. Acetophenon und seine Derivate, z.B. Diethoxyacetophenon, m-Chloroacetophenon, Benzophenon und seine Derivate, z.B. 4,4'-Dimethylaminobenzophenon, 4,4'-Diethylaminobenzophenon, Propiophenon, Hydroxycyclohexyl-phenyl-ke-ton, 2-Hydroxi-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on; Anthrachinon und seine Derivate sowie Thioxanthon und seine Derivate sowie auch Mischungen verschiedener Initiatoren.

Geeignete Photoinitiatoren für die kationische Polymerisation sind ausführlich in der US-PS 4,156,035 beschrieben, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Entsprechend der US-PS 4,156,035 ist daher als Komponente D jedes Onium-Salz mit Elementen der 6. Hauptgruppe geeignet, das in der Lage ist, bei Bestrahlung eine Lewis-Säure zu bilden. Beispiele für derartige Verbindungen sind Triphenylsulfoniumfluorborat und Triphenylsulfoniumhexafluorantimonat sowie weitere Triacrylsulfoniumsalze. Weiterhin geeignet sind Aryldiazoniumsalze oder Diaryljodoniumsalze mit verschiedenen Anionen, wie z.B. Tetrafluorborat, Hexafluorophosphat oder Hexafluorarsenat. Geeignet sind ferner Metall-Komplexe, wie z.B. das Eisen-Cyclopenta-

dien-Alkylbenzol-Kation mit dem Hexafluorphosphat-Anion.

5 Die erfindungsgemäßen Überzugsmassen können ggf. noch übliche Hilfs- und Zusatzstoffe in üblichen Mengen, bevorzugt 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels enthalten. Beispiele für derartige Stoffe sind Verlaufsmittel und Weichmacher.

10 Die erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren Beschichtungsmittel weisen bevorzugt eine sehr geringe Viskosität auf, um mit einem Spin-Coater applizierbar zu sein. Der Spin-Coater stellt nämlich die bevorzugte Applika-
15 tionsvorrichtung dar, da mit Hilfe dieses Auftragsverfahrens problemlos Beschichtungen mit einer glatten Oberflächenstruktur in der gewünschten Schichtdicke von 5 bis 30 μm erhalten werden. Diese Applikationsmethode ist bekannt. Wegen Einzelheiten sei daher nur auf die Literatur verwiesen.

20 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können selbstverständlich auch mittels anderer bekannter Applikationsmethoden aufgebracht werden, beispielsweise
25 mittels Spritzen, Walzen, Fluten, Tauchen, Rakeln oder Streichen. Außerdem können die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel auch in den üblichen Verfahren zur Beschichtung von Compact-Discs, wie sie z.B. in der EP-B-138 381 und der EP-A 72 378 beschrieben sind, eingesetzt werden.

30 Die Beschichtungsmittel können mittels UV- oder Elektronenstrahlung, bevorzugt mittels UV-Strahlung, ausgehärtet werden.

Die zur Aushärtung der Beschichtungsmittel angewandte Strahlung variiert in Abhängigkeit von der Absorption
35 des Photopolymerisationsinitiators. Üblicherweise liegt die Wellenlänge der Strahlung im Bereich von 200 bis

600 nm. Geeignete Strahlungsquellen sind beispielsweise Kohlelichtbögen, Quecksilberdampflampen, Wolframlampen, Argon- und Xenonglühentladungslampen, photographische Flutlichtlampen und Leuchtstoffröhren mit ultraviolett emittierenden Phosphoren sowie Eximer-, Argon-, Xenonfluorid- und Kryptonfluorid-Laser.

Die Belichtungszeit ist in der Regel abhängig von der Art des eingesetzten strahlungsempfindlichen Harzes sowie von weiteren Faktoren, wie der Dicke der aufgetragenen Polymerschicht und dem gewählten Photoinitiator, der Art der Strahlungsquelle und deren Abstand vom Film. Die jeweilige Bestrahlungsdauer kann leicht durch Routineversuche ermittelt werden. Um die Filme möglichst wirtschaftlich aushärten zu können, sollten aber möglichst kurze Aushärtungsgeschwindigkeiten realisierbar sein.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eignen sich insbesondere für die Beschichtung metallisierter Oberflächen, können aber auch auf anderen Untergründen aufgebracht werden. Bevorzugt werden sie zur Beschichtung der metallisierten Seite von Informationsspeichervorrichtungen eingesetzt, also als Schutzlackierung für die Seite, die die Information trägt. Hauptanwendungsgebiet ist dabei die Beschichtung der metallisierten Seite von Compact Discs. Vorteilhaft ist bei diesem Einsatz für die Beschichtung von Informationsspeichervorrichtungen auch die gute Bedruckbarkeit der erhaltenen Schutzlackierungen mit konventionellen Druckfarben, da beispielsweise Compact Discs üblicherweise nach dem Beschichten mit dem Schutzlack ein- oder mehrfarbig bedruckt werden. Entscheidend für dieses Anwendungsgebiet ist u.a. auch die gute Haftung der Schutzlack-schicht, bei gleichzeitig guter Kratzfestigkeit.

Im folgenden wird nun die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Alle Angaben über Prozente und Teile sind dabei Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

5

Beispiel 1

10 Zur Herstellung eines strahlenhärtbaren Beschichtungsmittels 1 werden zunächst 10 Teile eines handelsüblichen Cyclohexanonkondensationsharzes (Handelsprodukt Laropal® K 80 der Firma BASF AG, Lieferform: Pastillen, Erweichungspunkt nach DIN 53 180, 75-85°C, Säurezahl nach DIN 53 402, max. 1 mg KOH/g, Jodfarbzahl nach
15 DIN 6162 max. 2), 25 Teile eines handelsüblichen cycloaliphatischen Epoxidharzes mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 130 - 140 (Handelsprodukt CYRACURE® UVR-6100 der Firma Union Carbide Corporation; Brookfield-Viskosität bei 25°C 85 - 115 mPas, Siedepunkt 258°C), 25 Teile eines handelsüblichen Polyesteracrylates (Handelsprodukt Laromer LR 8828 der BASF AG, Ludwigshafen), 17,5 Teile mit Acrylsäure verestertes, propoxiliertes Glycerin (34,5 Mol-% Acrylsäure, 17,5 Mol-% Glycerin und 48,0 Mol-% Propandiol) mit im
25 statistischen Mittel 3 Doppelbindungen pro Molekül, einem Doppelbindungsäquivalentgewicht von 160 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 480 (Handelsprodukt "OTA 480" der Firma UCB Chemie GmbH, Drogenbos, Belgien) und 17,5 Teile eines handelsüblichen, epoxidgruppenhaltigen Reaktivverdünners mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 120-130 und einer Brookfield-Viskosität von 15 mPas bei 25°C (Handelsprodukt Cyracure® UVR 6200 der Firma Union Carbide Corporation) homogenisiert. Abschließend werden 2,5 Teile Diethoxiacetophenon und 2,5 Teile eines handelsüblichen kationischen
35 Initiators (Handelsprodukt Degacure® KI85 B der Firma

Degussa AG; chemische Bezeichnung: Bis [4-(diphenylsulfonio)-phenyl]-sulfid-bis-hexafluorophosphat) unter Rühren zugefügt und homogenisiert.

- 5 Das so erhaltene Beschichtungsmittel 1 wird mittels eines Spin-Coaters mit einer Trockenfilmschichtdicke von 10 μm auf Compact-Discs appliziert. Die Aushärtung der Beschichtung erfolgt mit Hilfe einer UV-Be-
- 10 strahlungsanlage, ausgerüstet mit zwei Hg-Mitteldruckstrahlern von je 80 W/cm Lampenleistung. Die eingestrahlte Dosis beträgt hierbei 0,15 J/cm², gemessen mit dem Dosimeter UVICURE, System EIT der Firma Eltosch. Sofort anschließend wird die Haftung auf der Metalloberfläche und die Kratzfestigkeit durch die Finger-
- 15 nagel-Ritzprüfung untersucht. Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.
- Zur Prüfung der Bedruckbarkeit werden die beschichteten Compact-Discs direkt nach dem Aushärten der Schutzlack-
- 20 schicht zunächst mit einer handelsüblichen konventionellen Druckfarbe bedruckt. Die Druckfarben zeigten dabei eine sehr gute Haftung.

Vergleichsbeispiel 1

- 25 60 Teile des obenbeschriebenen Polyesteracrylates und 35 Teile des in Beispiel 1 beschriebenen, mit Acrylsäure veresterten propoxilierten Glycerins (Handelsprodukt "OTA 480" der Firma UCB Chemie GmbH) werden unter Rühren homogenisiert. Anschließend werden durch Rühren
- 30 5 Teile Diethoxyacetophenon in der Mischung homogen verteilt.
- Das so erhaltene Beschichtungsmittel 2 wird analog Beispiel 1 mit einer Trockenfilmschichtdicke von 10 μm auf Compact-Discs appliziert und analog zu Beispiel 1
- 35 gehärtet (eingestrahlte Dosis 0,15 J/cm²). Die Prüfung der Haftung, Kratzfestigkeit und Bedruckbarkeit erfolgt

ebenfalls analog zu Beispiel 1. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Vergleichsbeispiel 2

5

30 Teile des oben beschriebenen Polyesteracrylates,
30 Teile des in Beispiel 1 beschriebenen cycloaliphatischen Epoxidharzes (Handelsprodukt Cyracure[®] UVR 6100 der Firma Union Carbide Corporation), 17,5 Teile des in
10 Beispiel 1 beschriebenen, mit Acrylsäure veresterten propoxilierten Glycerins (Handelsprodukt "OTA 480" der Firma UCB Chemie GmbH) und 17,5 Teile des im Beispiel 1 beschriebenen epoxidgruppenhaltigen Reaktivverdünners
15 (Handelsprodukt Cyracure[®] UVR 6200 der Firma Union Carbide Corporation) werden homogenisiert. Anschließend werden unter Rühren 2,5 Teile Diethoxyacetophenon und 2,5 Teile des in Beispiel 1 beschriebenen kationischen Härters (Handelsprodukt Degacure[®] KI85 der Firma Degussa AG) zugefügt.
20 Das so erhaltene Beschichtungsmittel 3 wird analog Beispiel 1 mit einer Trockenfilmschichtdicke von 10 µm auf Compact-Discs appliziert und analog zu Beispiel 1 gehärtet (eingestrahlte Dosis 0,15 J/cm²). Die Prüfung der Haftung, Kratzfestigkeit und Bedruckbarkeit erfolgt
25 ebenfalls analog zu Beispiel 1. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

30

35

Tabelle 1: Prüfergebnisse

		Beispiel 1	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2
5	Schichtdicke μm	10	10	10
	Fingernagel-Probe ¹⁾	i.O.	i.O.	n.i.O.
	Bedruckbarkeit ²⁾	i.O.	-	i.O.
	Haftung auf Metall	i.O.	n.i.O.	i.O.
10	1) Es wird untersucht, ob sich die gehärtete Beschichtung durch Ritzen mit dem Fingernagel entfernen läßt.			
15	2) Die gehärtete Beschichtung wird - wie in Beispiel 1 beschrieben - mit konventionellen Druckfarben bedruckt. Anschließend wird die Haftung der Druckfarbe auf der Schutzlackschicht beurteilt.			

Patentansprüche

- 1.) Strahlenhärtbares Beschichtungsmittel, enthaltend
mindestens ein kationisch härtendes Epoxidharz,
mindestens eine radikalisch härtende ethylenisch
ungesättigte Verbindung sowie eine Mischung aus
mindestens einem Initiator für die Initiierung der
kationischen Polymerisation und mindestens einem
Initiator für die Initiierung der radikalischen
Polymerisation, dadurch gekennzeichnet, daß das
Beschichtungsmittel
- A) 20 bis 50 Gew.-% mindestens eines Präpolymers
mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten
Doppelbindungen,
- B) 20 bis 60 Gew.-% mindestens eines kationisch
härtenden Epoxidharzes,
- C) 10 bis 30 Gew.-% mindestens eines Keton-
und/oder Keton/Formaldehydharzes,
- D) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines Reaktivver-
dünners
und
- E) 5 bis 10 Gew.-% einer Mischung aus mindestens
einem Initiator für die Initiierung der
kationischen Polymerisation und mindestens
einem Initiator für die Initiierung der radi-
kalischen Polymerisation
- enthält, wobei die Summe der Gewichtsanteile der
Komponenten A bis E jeweils 100 Gew.-% beträgt.
2. Strahlenhärtbares Beschichtungsmittel nach Anspruch

1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Komponente A Urethanacrylate und/oder Epoxiacrylate und/oder Polyesteracrylate und/oder acryloylgruppenhaltige Acrylcopolymerisate enthält.

5

3. Strahlenhärtbares Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Komponente B cycloaliphatische Epoxidharze enthält.

10

4. Strahlenhärtbares Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das als Komponente C eingesetzte Keton- oder Keton-/Formaldehydharz einen Erweichungspunkt zwischen 75 und 85°C aufweist.

15

5. Verfahren zum Beschichten metallisierter Oberflächen, bei dem ein strahlenhärtbares Beschichtungsmittel aufgebracht und mittels UV- oder Elektronenstrahlung gehärtet wird, dadurch gekennzeichnet, daß ein Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4 aufgebracht wird.

20

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die metallisierte Oberfläche einer Informationsspeichervorrichtung, die die Information trägt, beschichtet wird.

25

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die metallisierte Oberfläche einer Compact Disc beschichtet wird.

30

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das ausgehärtete Beschichtungsmittel mit einer konventionellen Druckfarbe bedruckt wird.

35

9. Informationsspeichervorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einem Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4 beschichtet ist.

5

10. Verwendung der strahlenhärtbaren Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4 für die Beschichtung von Informationsspeichervorrichtungen.

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 94/03940

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. 6 C 09 D 4/06, C 09 D 163/00, C 08 F 2/46, B 05 D 3/06, G 11 B 3/70
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C 09 D, C 08 F, B 05 D, G 03 F, G 11 B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, A, 0 393 407 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING CORPORATION) 24 October 1990 (24.10.90), claims; page 5, lines 11-43; page 7; lines 21-31.	1-3, 5
X	US, A, 4 428 807 (LEE et al.) 31 January 1984 (31.01.84) claims; examples.	1,3,5
X	US, A, 4 657 779 (GASKE) 14 April 1987 (14.04.87); claims; column 2, lines 18-24; examples (cited in the description)	1-3, 5-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 March 1995 (07.03.95)

Date of mailing of the international search report

4 April 1995 (04.04.95)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/03940

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

C 09 D 4/06, C 09 D 163/00, C 08 F 2/46, B 05 D 3/06,
G 11 B 3/70

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK 6

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C 09 D, C 08 F, B 05 D, G 03 F, G 11 B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP, A, 0 393 407 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING CORPORATION) 24 Oktober 1990 (24.10.90), Ansprüche; Seite 5, Zeilen 11-43; Seite 7, Zeilen 21-31.	1-3, 5
X	US, A, 4 428 807 (LEE et al.) 31 Jänner 1984 (31.01.84), Ansprüche; Beispiele.	1, 3, 5
X	US, A, 4 657 779 (GASKE) 14 April 1987 (14.04.87), Ansprüche; Spalte 2, Zeilen 18-24; Beispiele	1-3, 5-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche
07 März 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

- 4. 04. 95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

PAMMINGER e.h.

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
	(in der Beschreibung genannt) . -----	

ANHANG

zum internationalen Recherchen-
bericht über die internationale
Patentanmeldung Nr.

ANNEX

to the International Search
Report to the International Patent
Application No.

ANNEXE

au rapport de recherche inter-
national relatif à la demande de brevet
international n°

PCT/EP 94/03940 SAE 100482

In diesem Anhang sind die Mitglieder
der Patentfamilien der im obenge-
nannten internationalen Recherchenbericht
angeführten Patentedokumente angegeben.
Diese Angaben dienen nur zur Unter-
richtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family
members relating to the patent documents
cited in the above-mentioned inter-
national search report. The Office is
in no way liable for these particulars
which are given merely for the purpose
of information.

La présente annexe indique les
membres de la famille de brevets
relatifs aux documents de brevets cités
dans le rapport de recherche inter-
national visée ci-dessus. Les renseigne-
ments fournis sont donnés à titre indica-
tif et n'engagent pas la responsabilité
de l'Office.

In Recherchenbericht angeführtes Patentedokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
EP A1 393407	24-10-90	DE C0 69009837 DE T2 69009837 EP B1 393407 ES T3 2056284 JP A2 4261489	21-07-94 13-10-94 15-06-94 01-10-94 17-09-92
US A 4428807	31-01-84	keine - none - rien	
US A 4657779	14-04-87	CA A1 1289688 WD A1 8705540	24-09-91 24-09-87